

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-126308

(43)Date of publication of application : 11.05.2001

(51)Int.Cl.

G11B 7/24

B41M 5/26

G11B 7/26

(21)Application number : 11-310888

(71)Applicant : TORAY IND INC

(22)Date of filing : 01.11.1999

(72)Inventor : ARAI TAKESHI  
NONAKA TOSHINAKA

## (54) OPTICAL RECORDING MEDIUM AND ITS MANUFACTURING METHOD

### (57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain an optical recording medium in the recording later of which the content of oxygen is small and which has excellent overwrite jitter characteristics.

SOLUTION: In the optical recording medium, the recording, erasing and reproduction of information are executed by irradiating light and the recording and erasing of information are executed by a reversible phase change between an amorphous phase and a crystal line phase. At least a first boundary layer coming into contact with a recording layer, the recording and a second boundary layer coming into contact with the recording layer are provided on a substrate in this order, the first boundary layer and second boundary layer are respectively composed of a substance obtained by combining an element M1 belonging to the group 3A to the group 6B of the second period to the sixth period in the element periodic table with oxygen and at least one species selected from carbon or the like, the recording layer is composed of the following formula (I)  $[(\text{Ge}_{0.5}\text{Te}_{0.5})_x(\text{Sb}_{0.4}\text{Te}_{0.6})_{1-x}]_{1-y-z}\text{Sb}_y\text{As}_z$  and the content of oxygen in the recording layer is 1200 ppm or less.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 27.12.2000

[Date of sending the examiner's decision of rejection] 16.12.2003

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

## (12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2001-126308

(P2001-126308A)

(43) 公開日 平成13年5月11日(2001.5.11)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	キーワード(参考)
G 1 1 B 7/24	5 1 1 5 3 3 5 3 4	G 1 1 B 7/24	5 1 1 2H111 5 3 3 M 5D029 5 3 4 J 5D121 5 3 4 K 5 3 4 M
審査請求 有 請求項の数 2 O L (全 8 頁) 最終頁に続く			
(21) 出願番号	特願平11-310888	(71) 出願人	000003159 東レ株式会社 東京都中央区日本橋室町2丁目2番1号
(22) 出願日	平成11年11月1日(1999.11.1)	(72) 発明者	新井 猛 滋賀県大津市園山1丁目1番1号 東レ株式会社滋賀事業場内
		(72) 発明者	野中 敏央 滋賀県大津市園山1丁目1番1号 東レ株式会社滋賀事業場内
		Fターム(参考)	2H111 FA25 FA28 FA29 FB05 FB09 FB12 GA03 5D029 JA01 LA13 LA14 LA16 LA17 LB01 LB02 5D121 AA01 AA04 EE03 EE17

(54) 【発明の名称】 光記録媒体およびその製造方法

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】 記録層における酸素含有量が少ない、オーバーライトジッタ特性の優れた光記録媒体を得る。

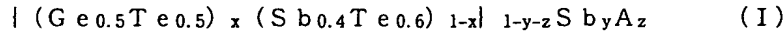
【解決手段】 光を照射することによって、情報の記録、消去、再生が可能であって、情報の記録および消去が、非晶相と結晶相の間の可逆的な相変化により行われ、基板上に少なくとも、記録層に接する第1境界層、記録層、記録層に接する第2境界層をこの順に備え、第1境界層および第2境界層が、それぞれ元素周期律表における第2周期から第6周期の3A族から6B族に属する元素M1と酸素とが化合してなる物質、および炭素から選ばれた少なくとも1種等からなり、記録層が下記式

(I)  $1-(Ge_{0.5}Te_{0.5})_x(Sb_{0.4}Te_{0.6})_{1-x}$   
 $1-y-zSbyAz$  (I) からなり、記録層中の酸素含有量が1200ppm以下である。

1

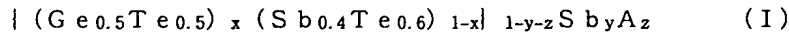
## 【特許請求の範囲】

【請求項1】光を照射することによって、情報の記録、消去、再生が可能であって、情報の記録および消去が、非晶相と結晶相の間の可逆的な相変化により行われ、レーザー光照射の線速度が毎秒 $7.5 \times 10^6 \times d$ （ここで、 $d$ は記録面上におけるレーザービーム径であり、強度分布がガウス分布に従うレーザービームにおいて、中心強度の $1/e^2$ になる径をいう。）以上であり、レーザー光によりマークエッジ方式で記録される記録マークのうち最短マークのレーザー進行方向における長さが  $0.55 \times d$  以下であり、基板上に少なくとも、記録層 \*



（式中、 $A$ は、 $Ge$ 、 $Sb$ 、 $Te$ を除く元素周期律表における第2周期から第6周期の3A族から6B族に属する元素を表し、 $x$ 、 $y$ 、 $z$ は数を表し、かつ次の関係を満たす。 $0.5 \leq x \leq 0.95$ 、 $0.01 \leq y \leq 0.08$ 、 $z = 0$  もしくは、 $0.5 \leq x \leq 0.95$ 、 $0 \leq y \leq 0.08$ 、 $0 < z \leq 0.2$ ）で表される化合物からなり、前記記録層中の酸素含有量が $1200 \text{ ppm}$ 以下であることを特徴とする光記録媒体。

【請求項2】光を照射することによって、情報の記録、消去、再生が可能であって、情報の記録および消去が、非晶相と結晶相の間の可逆的な相変化により行われ、レーザー光照射の線速度が毎秒 $7.5 \times 10^6 \times d$ （ここで、 $d$ は記録面上におけるレーザービーム径であり、強度分布がガウス分布に従うレーザービームにおいて、中心強度の $1/e^2$ になる径をいう。）以上であり、レ \*



（式中、 $A$ は、 $Ge$ 、 $Sb$ 、 $Te$ を除く元素周期律表における第2周期から第6周期の3A族から6B族に属する元素を表し、 $x$ 、 $y$ 、 $z$ は数を表し、かつ次の関係を満たす。 $0.5 \leq x \leq 0.95$ 、 $0.01 \leq y \leq 0.08$ 、 $z = 0$  もしくは、 $0.5 \leq x \leq 0.95$ 、 $0 \leq y \leq 0.08$ 、 $0 < z \leq 0.2$ ）で表される化合物からなる光記録媒体を製造する際、少なくとも前記記録層を成膜する際にスパッタリングガス導入前の成膜室内の水と酸素の分圧を合計で $1 \times 10^{-5} \text{ Pa}$ 以下とすることを特徴とする光記録媒体の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

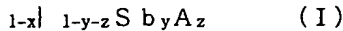
【発明の属する技術分野】本発明は、光の照射により、情報の記録、消去、再生が可能である光情報記録媒体およびその製造方法に関するものである。特に、本発明は、記録情報の消去、書換機能を有し、情報信号を高速かつ、高密度に記録可能な光ディスク、光カード、光テープなどの書換可能相変化型光記録媒体およびその製造方法に関するものである。

## 【0002】

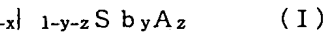
【従来の技術】従来の書換可能相変化型光記録媒体の技術は、以下のごときものである。これらの光記録媒体

2

\*に接する第1境界層、記録層、記録層に接する第2境界層をこの順に備えた光記録媒体であって、第1境界層および第2境界層が、それぞれ（1）元素周期律表における第2周期から第6周期の3A族から6B族に属する元素 $M1$ と酸素とが化合してなる物質、（2）元素周期律表における第2周期から第6周期の3A族から6B族に属する元素（炭素を除く） $M2$ と炭素とが化合してなる物質、（3）元素周期律表における第2周期から第6周期の3A族から6B族に属する元素 $M3$ と窒素とが化合してなる物質、および（4）炭素から選ばれた少なくとも1種からなり、前記記録層が下記式（I）



※レーザー光によりマークエッジ方式で記録される記録マークのうち最短マークのレーザー進行方向における長さが $0.55 \times d$ 以下であり、基板上に少なくとも、記録層に接する第1境界層、記録層、記録層に接する第2境界層をこの順に備えた光記録媒体であって、第1境界層および第2境界層が、それぞれ（1）元素周期律表における第2周期から第6周期の3A族から6B族に属する元素 $M1$ と酸素とが化合してなる物質、（2）元素周期律表における第2周期から第6周期の3A族から6B族に属する元素（炭素を除く） $M2$ と炭素とが化合してなる物質、（3）元素周期律表における第2周期から第6周期の3A族から6B族に属する元素 $M3$ と窒素とが化合してなる物質、および（4）炭素から選ばれた少なくとも1種からなり、前記記録層が下記式（I）



は、テルルなどを主成分とする記録層を有し、記録時は、結晶状態の記録層に集束したレーザー光パルスを短時間照射し、記録層を部分的に熔融する。熔融した部分は熱拡散により急冷され、固化し、アモルファス状態の記録マークが形成される。この記録マークの光線反射率は、結晶状態より低く、光学的に記録信号として再生可能である。また、消去時には、記録マーク部分にレーザー光を照射し、記録層の融点以下、結晶化温度以上の温度に加熱することによって、アモルファス状態の記録マークを結晶化し、もとの未記録状態にもどす。

【0003】これら書換可能相変化型光記録媒体の記録層の材料としては、 $Ge_2Sb_2Te_5$ などの合金（N.Yamada et al. Proc. Int. Symp. on Optical Memory 1987 p61-66）が知られている。これら $Te$ 合金を記録層とした光記録媒体では、結晶化速度が速く、照射パワーを変調するだけで、円形の1ビームによる高速のオーバーライトが可能である。

【0004】これらの記録層を使用した光記録媒体では、通常、記録層の両面に耐熱性と透光性を有する誘電体層をそれぞれ1層ずつ設け、記録時に記録層に変形、開口が発生することを防いでいる。また、記録層に接する誘電体層材料として、 $ZnS$ （西内ら、第35回応用

物理学関係連合講演会予稿集28P-ZQ-3、P. 842(1988))や内部応力の少ない材料としてZnSとSiO<sub>2</sub>の混合膜(胡桃沢利光ら、第35回応用物理学関係連合講演会予稿集28P-ZQ-3、P. 839(1988))などの硫化物からなるものが知られている。さらに、光ビーム入射方向と反対側の誘電体層に、光反射性のAlなどの金属反射層を積層して設け、光学的な干渉効果により再生時の信号コントラストを改善する技術が知られている。

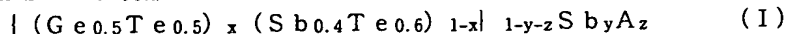
【0005】また、誘電体層と記録層の間に境界層を設けることによって、記録層の結晶化速度が速くなり、高線速での消去率低下を防ぐこと(井出他 電子情報通信学会技術研究報告 CPM92-151 p55-60)も知られている。

【0006】さらに、スパッタリングガス導入前の成膜室の到達真空度を $1.33 \times 10^{-4}$ Pa以下にすること(特開平1-286128号公報)や、保護層を成膜する前の到達真空度を $1 \times 10^{-2}$ Pa以下にすることによって、耐湿試験時の剥離を抑制できること(特開平10-312586号公報)が知られている。しかしながら、通常の真空ポンプを用いた真空引きでは、残存ガス中の水蒸気圧を十分下げること困難である。また、記録層の酸素含有量を1~30原子%とすることによって、繰り返し動作が長期間にわたり安定すること(特開平10-324063号公報)も知られている。

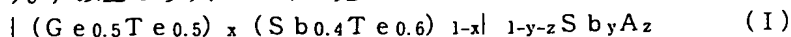
【0007】同様に、記録層中の酸素含有量を2000ppm以下にすることによって、記録層の流動性を抑制し、繰り返し特性が向上すること(特開平4-329183号公報)も知られている。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】しかし、記録層の両側に接する保護層がZnSでは、剥離が起こり保存耐久性\*



(式中、Aは、Ge、Sb、Teを除く元素周期律表における第2周期から第6周期の3A族から6B族に属する元素を表し、x、y、zは数を表し、かつ次の関係を満たす。 $0.5 \leq x \leq 0.95$ 、 $0.01 \leq y \leq 0.08$ 、 $z=0$  もしくは、 $0.5 \leq x \leq 0.95$ 、 $0 \leq y \leq 0.08$ 、 $0 < z \leq 0.2$ )で表される化合物からなり、前記記録層中の酸素含有量が1200ppm以下であることを特徴とする光記録媒体である。また、本発明は、光を照射することによって、情報の記録、消去、再生が可能であって、情報の記録および消去が、非晶相と結晶相の間の可逆的な相変化により行われ、レーザー光照射の線速度が毎秒 $7.5 \times 10^6 \times d$ (ここで、dは記録面上におけるレーザービーム径であり、強度分布がガウス分布に従うレーザービームにおいて、中心強度の $1/e^2$ になる径をいう。)以上であり、レーザー光に\*

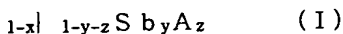


(式中、Aは、Ge、Sb、Teを除く元素周期律表に

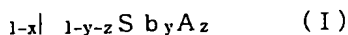
\*が悪い。本発明の目的は、レーザー光照射の線速度が毎秒 $7.5 \times 10^6 \times d$ (dは記録面上におけるレーザービーム径をいう)以上であり、レーザー光によりマークエッジ方式で記録される記録マークのうち最短のマークのレーザー進行方向における長さが $0.55 \times d$ 以下である高線速、高密度で記録を行っても、消去特性およびオーバーライトジッタ特性の優れた光記録媒体およびその製造方法を提供することである。

【0009】

【課題を解決するための手段】すなわち、本発明は、光を照射することによって、情報の記録、消去、再生が可能であって、情報の記録および消去が、非晶相と結晶相の間の可逆的な相変化により行われ、レーザー光照射の線速度が毎秒 $7.5 \times 10^6 \times d$ (ここで、dは記録面上におけるレーザービーム径であり、強度分布がガウス分布に従うレーザービームにおいて、中心強度の $1/e^2$ になる径をいう。)以上であり、レーザー光によりマークエッジ方式で記録される記録マークのうち最短マークのレーザー進行方向における長さが $0.55 \times d$ 以下であり、基板上に少なくとも、記録層に接する第1境界層、記録層、記録層に接する第2境界層をこの順に備えた光記録媒体であって、第1境界層および第2境界層が、それぞれ(1)元素周期律表における第2周期から第6周期の3A族から6B族に属する元素M1と酸素とが化合してなる物質、(2)元素周期律表における第2周期から第6周期の3A族から6B族に属する元素(炭素を除く)M2と炭素とが化合してなる物質、(3)元素周期律表における第2周期から第6周期の3A族から6B族に属する元素M3と窒素とが化合してなる物質、および(4)炭素から選ばれた少なくとも1種からなり、前記記録層が下記式(I)



※よりマークエッジ方式で記録される記録マークのうち最短マークのレーザー進行方向における長さが $0.55 \times d$ 以下であり、基板上に少なくとも、記録層に接する第1境界層、記録層、記録層に接する第2境界層をこの順に備えた光記録媒体であり、第1境界層および第2境界層が、それぞれ(1)元素周期律表における第2周期から第6周期の3A族から6B族に属する元素M1と酸素とが化合してなる物質、(2)元素周期律表における第2周期から第6周期の3A族から6B族に属する元素(炭素を除く)M2と炭素とが化合してなる物質、(3)元素周期律表における第2周期から第6周期の3A族から6B族に属する元素M3と窒素とが化合してなる物質、および(4)炭素から選ばれた少なくとも1種からなり、前記記録層が下記式(I)



における第2周期から第6周期の3A族から6B族に属す

5

る元素を表し、 $x$ 、 $y$ 、 $z$ は数を表し、かつ次の関係を満たす。 $0.5 \leq x \leq 0.95$ 、 $0.01 \leq y \leq 0.08$ 、 $z = 0$  もしくは、 $0.5 \leq x \leq 0.95$ 、 $0 \leq y \leq 0.08$ 、 $0 < z \leq 0.2$  で表される化合物からなる光記録媒体を製造する際、少なくとも前記記録層を成膜する際にスパッタリングガス導入前の成膜室内の水と酸素の分圧を合計で  $1 \times 10^{-5} \text{ Pa}$  以下とすることを特徴とする光記録媒体の製造方法である。

#### 【0010】

【発明の実施の形態】本発明における光記録媒体の構成部材の代表的な層構成は、透明基板上に第1誘電体層、第1境界層、記録層、第2境界層、第2誘電体層、反射層の順に積層したものである。但しこれに限定するものではない。

【0011】第1誘電体層、第1境界層、記録層、第2境界層、第2誘電体層、反射層などを基板上に形成する方法としては、真空中での薄膜形成法、例えば真空蒸着法、イオンプレーティング法、スパッタリング法などがあげられる。特に組成、膜厚のコントロールが容易であることから、スパッタリング法が好ましい。第1境界層および第2境界層を酸素、窒素、炭素などと化合した物質とする場合、酸素、窒素、炭化水素ガスを用いた反応性スパッタリングを好ましく用いることができる。スパッタリング装置については、全ての層を同一チャンバーで形成するものでも良いし、各層毎にチャンバーの異なるいわゆる枚葉式のものでも良い。形成する記録層などの厚さの制御は、水晶振動子膜厚計などで、堆積状態をモニタリングすることで、容易に行える。

【0012】以下に順をおって説明する。

【0013】本発明の基板の材料としては、特に限定されるものではないが、透明基板は、集束した光ビームで基板側から記録を行うことができ、ほこりや基板の傷などの影響を避けることができるので、好ましく用いることができる。このような透明基板の材料としては、ガラスや、ポリカーボネート、ポリメチル・メタクリレート、ポリオレフィン樹脂、エポキシ樹脂、ポリイミド樹脂などの各種の透明な合成樹脂等があげられる。特に、光学的複屈折率が小さく、吸湿性が小さく、成形が容易であることからポリカーボネート樹脂、アモルファス・ポリオレフィン樹脂が好ましい。また、耐熱性が要求される場合にはエポキシ樹脂が好ましい。

【0014】基板の厚さとしては、特に限定されるものではないが、 $0.01 \text{ mm} \sim 5 \text{ mm}$  が実用的である。 $0.01 \text{ mm}$  以上とすることで、ごみの影響を受け難くなり、 $5 \text{ mm}$  以下とすることで、対物レンズの開口数を大きくすることが容易となり、照射光ビームスポットサイズを小さくすることが出来るため、記録密度を上げることが容易となる。

【0015】基板はフレキシブルなものであってもよいし、リジットなものであっても良い。フレキシブルな基

6

板は、テープ状、シート状、カード状で使用する。リジットな基板は、カード状、あるいはディスク状で使用する。また、これらの基板は、記録層などを形成した後、2枚の基板を用いて、エアーサンドイッチ構造、エアーインシデント構造、密着張合わせ構造としてもよい。

【0016】第1誘電体層の材質として好適なものは、 $\text{ZnS}$  と  $\text{SiO}_2$  の混合物からなる膜である。この材料は、残留応力が小さいため、繰り返しオーバーライトによるバースト劣化などが起きにくい。また、 $\text{ZnS}$  と  $\text{SiO}_2$  と炭素の混合物は、膜の残留応力がさらに小さいこと、記録、消去の繰り返しによっても、記録感度、キャリア対ノイズ比 ( $C/N$ )、消去率などの劣化が起きにくいことから特に好ましい。膜の厚さは光学的な条件により決められるが、 $5 \sim 500 \text{ nm}$  が好ましい。これより厚いと、クラックなどが生じることがあり、これより薄いと、オーバーライトの繰り返しにより基板が熱ダメージを受けやすく、繰り返し特性が劣化する。膜の厚さの特に好ましい範囲は  $10 \text{ nm}$  以上  $200 \text{ nm}$  以下である。

【0017】本発明では、上記の第1誘電体層と下記する記録層の間に第1境界層を設ける必要がある。これを設けることによって、オーバーライトの繰り返しによるジッタの悪化、再生信号の振幅の低下を防ぐことができる。この原因としては、これらの膜が、第1誘電体層から記録層への第1誘電体層構成成分の拡散を防ぐ、バリア層の役割を果たしているものであると考えられる。さらには、第1境界層を設けることによって、オーバーライトセルフによるジッタ特性の悪化を改良できる。この原因は、長時間放置しても、記録層における原子配列などの状態の変化や、誘電体層と記録層の反応を防げるからではないかと推定される。

【0018】第1境界層は、(1) 元素周期律表における第2周期から第6周期の3A族から6B族に属する元素M1と酸素とが化合してなる物質、(2) 元素周期律表における第2周期から第6周期の3A族から6B族に属する元素(炭素を除く)M2と炭素とが化合してなる物質、(3) 元素周期律表における第2周期から第6周期の3A族から6B族に属する元素M3と窒素とが化合してなる物質、および(4) 炭素から選ばれた少なくとも1種からなることが必要である。本発明でいう元素M1、M2、M3とは、具体的にはB、Al、Si、Sc、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Ga、Ge、Y、Zr、Nb、Mo、Ru、Rh、Pd、Ag、Cd、In、Sn、La、Hf、Ta、W、Re、Ir、Tl、Pbから選ばれた少なくとも一種のことである。

【0019】記録層との接着力が強くなり、第1境界層と記録層界面での層間剥離が起きにくくなるため、本発明の第1境界層の酸素含有量、炭素含有量、窒素含有量は化学量論比未満であることが好ましい。

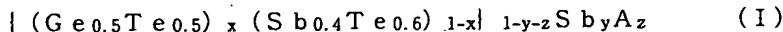
7

【0020】M1、M2、M3の濃度を高めることは記録層との結合を強める効果や、記録層の結晶化速度を高める効果があることから好ましいが、膜の熱的、化学的安定性の点から酸素、炭素、窒素と化合を進めておくことが好ましい。

【0021】膜厚方向での元素M1と酸素、M2と炭素、M3と窒素の濃度分布において、記録層に接する側の元素M1、M2、M3の濃度を高く、すなわち酸素、炭素、窒素濃度を低くし、記録層とは反対側界面方向のM1、M2、M3の濃度を低く、すなわち酸素、炭素、窒素濃度を高くすることは、記録層との高い接着性と膜の高い熱的、化学的安定性を両立させる効果がある。

【0022】第1境界層の厚さとしては、剥離が起きにくいこと、また光学的な条件から、特に限定するものではないが、0.5nm以上10nm以下が好ましい。厚さが、10nmを越えると、第1誘電体層や記録層と剥離しやすい。また、厚さが0.5nm未満では、均一の厚さに蒸着することが困難であり、かつ、第1境界層を設けた効果が得られないことがある。

【0023】第1境界層として炭素層を用いる場合は、炭素膜の蒸着速度などを鑑み、繰り返し特性の点からみると、0.5nm以上4nm以下であることが好ましい。炭素膜をスパッタで成膜する際には、導入ガスは、Arガスなどの希ガスだけでなく、水素を混ぜても良い。また、他の材料を混合しても良いが、良好な特性を得るためには炭素を60mol%以上の割合で含んでいることが好ましい。



(ここで、Aは、Ge、Sb、Teを除く元素周期律表における第2周期から第6周期の3A族から6B族に属する元素、すなわち、Al、Si、Sc、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Ga、Ge、Y、Zr、Nb、Mo、Ru、Rh、Pd、Ag、Cd、In、Sn、La、Hf、Ta、W、Re、Ir、Pt、Au、Tl、Pbから選ばれた少なくとも一種を示し、x、y、zは数を示し、かつ次の関係式を満たす。 $0.5 \leq x \leq 0.95$ 、 $0.01 \leq y \leq 0.08$ 、 $z=0$ もしくは、 $0.5 \leq x \leq 0.95$ 、 $0 \leq y \leq 0.08$ 、 $0 < z \leq 0.2$ )。

【0027】 $x < 0.5$ では、コントラストが小さくなり過ぎ、十分な信号強度を得られないことがあり、 $x > 0.95$ の場合は、結晶化速度が遅くなり、消去特性が悪化し、線速5m/s以上かつ最短マーク長0.7μm以下の条件で、ダイレクトオーバーライトが困難になることがある。 $z=0$ かつ、 $y < 0.01$ の場合は、アモルファスの安定性が低く、アーカイバル特性が悪くなる。 $y > 0.08$ の場合、長期保存後のオーバーライトが困難になることがある。 $z=0$ の時、yの好ましい範囲は、 $0.02 \leq y \leq 0.08$ である。 $z > 0.2$ の場合、結晶化速度が遅くなり、消去特性が悪化し、レーザ

8

\*【0024】本発明の光記録媒体では、下記記録層における酸素含有量を1200ppm以下にすることが必要である。これによって、酸化による記録層の結晶化速度低下が抑制され、消去特性が向上し、良好なオーバーライトジッタ特性を得ることができる。また特に、記録層と接する第1境界層および第2境界層との界面近傍において、1200ppm以下にすることが重要であり、より良好なジッタ特性を得るためには、800ppm以下にすることが望ましい。

10 【0025】また、本発明の光記録媒体の製造方法では、少なくとも下記記録層を成膜する際、スパッタリングガス導入前の成膜室内の水と酸素の分圧を、合計で $1 \times 10^{-5}$ Pa以下にすることが必要である。さらに第1境界層の成膜終了から記録層の成膜開始までの時間(すなわち第1間隔時間)を3分以内にすることが好ましい。凝結面の温度が120K以下に保たれたクライオトラップを用いることで、水と酸素の分圧を $1 \times 10^{-5}$ Pa以下にすることができる。この結果、成膜室内の雰囲気に含まれる酸素の量が減り、さらに第1間隔時間を3分以内にすることにより、第1境界層と記録層界面への酸素ガスの混入や記録層の酸化を減らすことができる。これにより、消去特性が向上し、ジッタ特性の優れた光記録媒体を得ることができる。なお、より良好なジッタ特性を得るためには、第1間隔時間を1分以内にすることが望ましい。

20 【0026】本発明の記録層の組成は、下記式(I)の範囲にあることが必要である。

—光照射の線速度が毎秒 $7.5 \times 10^6 \times d$ (dは記録面上におけるレーザービーム径)以上であり、レーザー光によりマークエッジ方式で記録される記録マークのうち最短マークのレーザー進行方向における長さが $0.55 \times d$ 以下の条件で、ダイレクトオーバーライトが困難になることがある。

【0028】また、上記記録層組成範囲と記録特性の関係は、DVD Specifications for Rewritable Disc/ Part 1. Physical Specifications Ver. 1.9に記載されている規格に則ったディスク及び評価方法に於いて、上記の傾向がより明瞭に現れる。

40 【0029】本発明の記録層の厚さとしては、5nm以上40nm以下であることが好ましい。記録層の厚さが上記よりも薄い場合は、繰返しオーバーライトによる記録特性の劣化が著しく、また、記録層の厚さが上記よりも厚い場合は、繰返しオーバーライトによる記録層の移動が起りやすくジッタの悪化が激しくなる。特に、マーク長記録を採用する場合は、ビットポジション記録の場合に比べ、記録、消去による記録層の移動が起りやすく、これを防ぐため、記録時の記録層の冷却をより大きくする必要があり、記録層の厚さは、好ましくは7nm～35nm、より好ましくは7nm～25nmである。

【0030】ここで本発明の光記録媒体の製造方法では、記録層の成膜終了から第2境界層の成膜開始までの時間（すなわち第2間隔時間）を3分以内にすることが好ましい。第2間隔時間を3分以内にすることにより、記録層と第2境界層界面への酸素ガスの混入や記録層の酸化を減らすことができる。これにより、消去特性が向上し、ジッタ特性の優れた光記録媒体を得ることができる。なお、より良好なジッタ特性を得るためには、第2間隔時間を1分以内にすることが望ましい。

【0031】本発明の第2境界層の材質は、第1境界層の材料としてあげたものの中から選ばれ、第1境界層と同種の材料であっても良いし、異種の材料であっても良い。

【0032】第2境界層の厚さとしては、剥離が起きにくいこと、また光学的な条件から、特に限定するものではないが、0.5nm以上50nm以下が好ましい。厚さが、50nmを越えると、剥離が起きる場合がある。また、厚さが0.5nm未満では、均一の厚さに蒸着することが困難であり、かつ第2境界層を設けた効果が得られないことがある。

【0033】本発明の第2誘電体層の材質は、第1誘電体層の材料としてあげたものと同様のものでも良いし、異種の材料であってもよい。厚さは、2nm以上50nm以下が好ましい。第2誘電体層の厚さが上記より薄いと、クラック等の欠陥を生じ、繰り返し耐久性が低下するために好ましくない。また、第2誘電体層の厚さが、上記より厚いと記録層の冷却度が低くなるために好ましくない。第2誘電体層の厚さは記録層の冷却に関し、より直接的に影響が大きく、より良好な消去特性や、繰り返し耐久性を得るために、また、特にマーク長記録の場合に良好な記録・消去特性を得るために、30nm以下がより効果的である。光を吸収し、記録、消去に効率的に熱エネルギーとして用いることができることから、透明でない材料から形成されることも好ましい。例えば、ZnSとSiO<sub>2</sub>と炭素の混合物は、膜の残留応力が小さいこと、記録、消去の繰り返しによっても、記録感度、キャリア対ノイズ比(C/N)、消去率などの劣化が起きにくいことから好ましい。

【0034】反射層の材質としては、例えば、光反射性を有する金属、合金、および金属と金属化合物の混合物などがあげられる。具体的には、Al、Au、Ag、Cuなどの高反射率の金属や、それを主成分とした合金、Al、Siなどの窒化物、酸化物、カルコゲン化合物などの金属化合物が好ましい。Al、Au、Agなどの金属、及びこれらを主成分とする合金は、光反射性が高く、かつ熱伝導率を高くできることから特に好ましい。特に、材料の価格が安くできることから、AlまたはAgを主成分とする合金が好ましい。反射層の厚さとしては、通常、おおむね10nm以上300nm以下である。記録感度を高く、再生信号強度が大きくなることが

から30nm以上200nm以下が好ましい。

【0035】また、本発明の効果を著しく損なわない範囲において、反射層を形成した後、傷、変形の防止などのため、ZnS、SiO<sub>2</sub>、ZnS-SiO<sub>2</sub>、などの誘電体層あるいは紫外線硬化樹脂などの保護層などを必要に応じて設けてもよい。

#### 【0036】

【実施例】以下、本発明を実施例に基づいて説明する。

（分析、測定方法）反射層、記録層の組成は、ICP発光分析（セイコー電子工業（株）製）により確認した。記録層、境界層、誘電体層、反射層の形成中の膜厚は、水晶振動子膜厚計によりモニターした。また各層の厚さは、走査型あるいは透過型電子顕微鏡で断面を観察することにより測定した。

【0037】第1境界層および第2境界層の組成は、X線光電子分光分析（SSI社製、SSX-100）およびラザフォード後方散乱法（日新ハイボルテージ（株）製、AN-2500）により測定した。

【0038】記録層中の酸素含有量は、3keVで加速された中性Csイオンを用いた二次イオン質量分析法（Physical Electronics社製、6300）により調べた。記録層界面の酸化状態は、オージェ電子分光法（PHI社製、SAM-670型走査型オージェ電子分光装置）により測定した。

【0039】成膜室内の水および酸素の分圧は、全圧／分圧真空計（BALZERS社製、QMG064）により測定した。

【0040】スパッタリングにより成膜した光記録媒体は、記録を行う前にあらかじめ波長830nmの半導体レーザのビームでディスク全面の記録層を結晶化し初期化した。

【0041】次に、グループに、線速度8.2m/秒の条件で、対物レンズの開口数0.6、半導体レーザの波長660nm（レーザービーム径dは0.95μm）の光学ヘッドを使用して、8/16変調でマークエッジ記録を行った。まず、記録周波数2.7MHzで最長記録マーク（11Tマーク）を10回オーバーライトし、スペクトラムアナライザーによりキャリアを測定した。その後、消去パワーによりDC消去し、消し残りのキャリアを測定して、11Tマークのキャリアとの差を消去率とした。また、オーバーライトジッタの測定としては、ランダムパターンをマークエッジ記録によって100回オーバーライトした。この時、記録レーザ波形は、一般的なマルチパルスを用いた。また、この時のウィンドウ幅は、17.1nsとした（この場合の最短マーク長は0.42μmであった）。記録パワー、消去パワーは各ディスクで最適なパワーにした。ジッタはタイムインターバルアナライザにより測定した。信号波形の振幅の低下、バースト欠陥の有無はオシロスコープにより観察した。

11

【0042】（実施例1）厚さ0.6mm、直径12cm、1.23 $\mu$ mピッチ（ランド幅0.615 $\mu$ m、グループ幅0.615 $\mu$ m）のスパイラルグループ付きポリカーボネート製基板を、毎分40回転で回転させながら、スパッタリングを行った。なお、スパッタリング装置の排気系はロータリーポンプ、クライオトラップ、ターボ分子ポンプを組み合わせたものとした。

【0043】まず、真空容器内を $7.2 \times 10^{-5}$ Paまで排気して、水と酸素の分圧の合計を $1 \times 10^{-5}$ Paとした。その後、0.2PaのArガス雰囲気中でSiO<sub>2</sub>を20mol%添加したZnSターゲットをスパッタし、基板上に膜厚160nmの第1誘電体層を形成した。続いて炭素ターゲットをスパッタし、第1境界層を2nm形成した。ここで、第1間隔時間として30秒おいて、続いて、Ge、Sb、Teからなる合金ターゲットをスパッタして、厚さ13nm、組成Ge<sub>27.2</sub>Sb<sub>18.8</sub>Te<sub>54.0</sub>〔すなわち（Ge<sub>0.5</sub>Te<sub>0.5</sub>）<sub>0.55</sub>（Sb<sub>0.4</sub>Te<sub>0.6</sub>）<sub>0.45</sub>〕の記録層を得た。ここで、第2間隔時間として30秒おいて、その後、前述の第1境界層と同様にして、第2境界層を2nm形成した。さらに前述の第1誘電体層と同様にして、第2誘電体層を17nm形成し、この上に、AlCr合金をスパッタして膜厚90nmの反射層を形成した。

【0044】このディスクを真空容器より取り出した後、反射層上にアクリル系紫外線硬化樹脂（大日本インキ（株）製SD-101）をスピンコートし、紫外線照射により硬化させて膜厚3 $\mu$ mの樹脂層を形成し、次にスクリーン印刷機を用いて遅効性の紫外線硬化樹脂を塗布し、紫外線を照射した後、同様に作製したディスク2枚を貼り合わせて本発明の光記録媒体を得た。このディスクの記録層における酸素の含有量を調べたところ、500ppmであった。オージェ電子分光法により、このディスクの記録層界面を調べたところ、記録層の酸化は認められなかった。

【0045】このディスクの消去率を測定したところ、40dBであった。また、100回オーバーライト後のジッタを測定したところ、ウィンドウ幅8.9%と実用上十分小さいことが確認できた

（実施例2）第1境界層および第2境界層を形成する際、炭素ターゲットの代わりに酸素40%、アルゴン60%の混合ガス雰囲気中でZrターゲットをスパッタし、厚さ2nmのZrO<sub>2</sub>膜を形成した以外は、実施例1と同様にして本発明の光記録媒体を得た。このディスクの記録層における酸素の含有量を調べたところ、460ppmであった。

【0046】このディスクの消去率を測定したところ、42dBであった。また、100回オーバーライト後のジッタを測定したところ、ウィンドウ幅8.7%と実用上十分小さいことが確認できた

（実施例3）第1境界層および第2境界層を形成する

12

際、炭素ターゲットの代わりにSiCターゲットを使用した以外は、実施例1と同様にして本発明の光記録媒体を得た。このディスクの記録層における酸素の含有量を調べたところ、490ppmであった。

【0047】このディスクの消去率を測定したところ、41dBであった。また、100回オーバーライト後のジッタを測定したところ、ウィンドウ幅8.8%と実用上十分小さいことが確認できた

（実施例4）第1境界層および第2境界層を形成する際、炭素ターゲットの代わりにN<sub>2</sub>ガスを50%混合したArガス雰囲気中でCrターゲットをスパッタし、厚さ2nmのクロムと窒素からなる膜とした以外は、実施例1と同様にして本発明の光記録媒体を得た。このディスクの記録層における酸素の含有量を調べたところ、450ppmであった。

【0048】このディスクの消去率を測定したところ、44dBであった。また、100回オーバーライト後のジッタを測定したところ、ウィンドウ幅8.6%と実用上十分小さいことが確認できた

（実施例5）第1境界層および第2境界層を形成する際、炭素ターゲットの代わりにN<sub>2</sub>ガスを40%混合したArガス雰囲気中でGeターゲットをスパッタし、厚さ2nmのクロムと窒素からなる膜とした以外は、実施例1と同様にして本発明の光記録媒体を得た。このディスクの記録層における酸素の含有量を調べたところ、430ppmであった。

【0049】このディスクの消去率を測定したところ、43dBであった。また、100回オーバーライト後のジッタを測定したところ、ウィンドウ幅8.5%と実用上十分小さいことが確認できた

（比較例1）成膜前の真空容器内の圧力を $6.5 \times 10^{-4}$ Paとして、水と酸素の分圧の合計を $1.2 \times 10^{-4}$ Paとした以外は、実施例1と同様にして本発明の光記録媒体を得た。このディスクの記録層における酸素の含有量を調べたところ、1800ppmであった。実施例1と同様な測定を行ったところ、このディスクの消去率は37dBであった。また、100回オーバーライト後のジッタはウィンドウ幅10.0%であった。

【0050】（比較例2）成膜前の真空容器内の圧力を $1.0 \times 10^{-3}$ Paとして、水と酸素の分圧の合計を $1.9 \times 10^{-4}$ Paとした以外は、実施例1と同様にして本発明の光記録媒体を得た。このディスクの記録層における酸素の含有量を調べたところ、2000ppmであった。実施例1と同様な測定を行ったところ、このディスクの消去率は36dBであった。また、100回オーバーライト後のジッタはウィンドウ幅の10.5%であった。

【0051】（比較例3）クライオトラップを除き、ロータリーポンプとターボ分子ポンプの排気系に変更し、成膜前の真空容器内の圧力を $1.5 \times 10^{-4}$ Paとし



13

て、水と酸素の分圧の合計を  $4.8 \times 10^{-5} \text{ Pa}$  とした  
 以外は、実施例1と同様にして本発明の光記録媒体を得  
 た。このディスクの記録層における酸素の含有量を調べ  
 たところ、 $1400 \text{ ppm}$ であった。実施例1と同様な  
 測定を行ったところ、このディスクの消去率は  $37 \text{ dB}$   
 であった。また、100回オーバーライト後のジッタは  
 ウィンドウ幅の  $12.0\%$ であった。

【0052】（比較例4）クライオトラップを除き、ロ  
 ータリーポンプとターボ分子ポンプの排気系に変更し、  
 成膜前の真空容器内の圧力を  $6.5 \times 10^{-4} \text{ Pa}$  とし \*10  
 て、水と酸素の分圧の合計を  $1.8 \times 10^{-4} \text{ Pa}$  とした \*

14

以外は、実施例1と同様にして本発明の光記録媒体を得  
 た。このディスクの記録層における酸素の含有量を調べ  
 たところ、 $1900 \text{ ppm}$ であった。実施例1と同様な  
 測定を行ったところ、このディスクの消去率は  $36 \text{ dB}$   
 であった。また、100回オーバーライト後のジッタは  
 ウィンドウ幅の  $12.3\%$ であった。

【0053】

【発明の効果】本発明によれば、消去特性およびオーバ  
 ーライトジッタ特性の優れた光記録媒体を得ることがで  
 きる。

---

フロントページの続き

(51) Int. Cl. 7		識別記号	F I	テマコード* (参考)	
G 1 1 B	7/24	5 3 5	G 1 1 B	7/24	5 3 5 E
B 4 1 M	5/26			7/26	5 3 1
G 1 1 B	7/26	5 3 1	B 4 1 M	5/26	X